透明ゴム製品中の亜鉛の定量

Edmondo Casazza

Gomma (Milano), 1939, 3, 65

R. Chem. Tech., 1940, 13, 181

大 杉 友 七 譯

ここに記載した方法は透明ゴム製品中に酸化亜鉛又は亜鉛鹽類の形で存在する亜鉛の定量に最も適切な方法である。此の種のゴムは不透明ゴムに比較して亜鉛の含有量が非常に少く最低限度は僅かに 0.05 % に過ぎず普通含有量の約 1/100 に及ばない。

此の様な極端に僅かより含まれて居ない場合には亜鉛の含有量を測定する事が一般法では極めて困難であり、たとひ今少し多く含まれて居るにしても勿論亜鉛の含量は低率なる故従來の方法では多量の試料を使はねばならず而もその結果たるや屢々正確を期し難い。

磁製坩堝中で煅焼する普通の方法は、亜鉛が坩堝のシリカに依りて容易に固着してしまふ故亜鉛の僅量を分ち取るのに役立たず、又一方白金坩堝で焼く場合も此の金屬がゴム中の炭素質と接觸した場合カーバイドを造る傾向ある爲適當でない。

下記分析法の新奇な特徴はゴム中にある無機質の溶液を得るための手段にある。之はゴムを濃硫酸で分解し、次に有機質残渣を濃硝酸で酸化する。

此の方法は硫酸鹽の形で亜鉛の溶液となし次に硫化亜鉛として遊離せしめ再び溶解して黃血鹽の標準液で沈澱さす既知方法に依り容量測定を行ふのである。

ゴム中にある僅量の亜鉛に對し此の手段に依り正確な結果を與へる爲の最も適切な濃度、酸度及溫度を決定した。

實 驗 法

分析すべきゴム 2g (亜鉛の%が 0.1 以下なる時は 5g) を細斷し長頸の耐熱ガラス製 500cc 容量の丸底フラスコに入れ、3 部(容量にて)の濃硫酸と 2 部の發煙硫酸との混合物 20cc を加へ尖つたガラスバルブでフラスコを閉じ内容物を最初は徐々に次には液が充分沸騰する如く強熱する。

ゴムが完全に溶解し液が赤褐色を呈するに及び 1cc の發煙硝酸を加へ前と同様に數時間熱する、若し液が清澄でなく且冷却に際し無色でなければ(ゴムが配合成分を含んで居ると溶液は濁つて着色し或は不溶解性の残渣を残す事もある、何れにせよタール狀物質が酸化されて、最早硝酸を加へるも溶液が變化を受けずそのまゝ残る點迄酸化を続ける)發煙硝酸數滴を加へ更に 2~3 時間加熱し、タール質及炭素質が完全に酸化される迄之を繰返す(但普通は硝酸を初に加へただけで充分である)。

液を廣いガラスの小皿に移し繰返しフラスコをすすぎ洗滌液はその都度原液に加へ、最早白煙が出なくなる迄徐々に熱し液を蒸發乾固する、此際飛沫を生じぬ様にする爲ガラス球を入れると良い。

乾燥せる残渣に稀鹽酸(1:3) 30cc を加へ沸騰せしめ、次に蒸氣浴上に 1/2hr 放置しアンモニア液で中和し 70~80°C に加熱し過剰のアンモニア液を加へ(約 5cc) 沸點に到らしめ、再び蒸氣浴上に 1/2hr 放置後(ビーカー及沈澱物を充分洗滌)濾過する。

濾液を 12~24 hr 放置し、數滴のアンモニア液を加へて加熱し夫でもまだ出来る沈澱は何れも濾し去り、濾液から過剰のアンモニアを放逐する爲に 250 cc のビーカーに入れ 5 min 間沸騰さす（最早沈澱は生じてはならない）。かくして沸點にもたらし、最早沈澱を起さなくなる迄新しく作つた白色の硫化アンモニウム溶液を滴加し、蒸氣浴上に 1/2 hr 放置し、濾過して硫化アンモニウムの數滴を含む水にて 3 回その残渣を洗ふ。

まだ濕氣を含んで居るものに 20 cc の沸騰せる稀鹽酸 (1:2) 20 cc を 3 部に分けて注ぎ硫化亜鉛の沈澱を完全に溶解する爲に熱湯 20 cc で洗ひ、硫化水素を無くする爲に濾液を煮沸し溶液がリトマスに對し僅かにアルカリ性を呈する迄アンモニア液を加へ、次に 0.5 cc の濃鹽酸 (37%) を加へ水で 100 cc に稀釋し 90°C に加熱する。

この熱溶液を標準黃血鹽溶液で滴定する、後者はビュレットから滴定されるべき溶液に對してその溶液をガラス棒で攪拌し乍ら滴加されるのであるが、豫め 5% の硝酸ウランの溶液で濕した濾紙で試験した場合に液の 1 滴が褐色の濁りを残さなくなる迄滴定を續行する。

中和點に於ては褐色がゆつくりと現はれる故指示薬で試験する際には徐々に且非常に注意深くやる必要がある、尙終點近くでは同一點に 1~2 滴を加へて試るを要する、此の特殊な技術が正確な結果を得る爲には非常に重要である。

豫備試験をやれば仕事の手捌きに經驗を得且試薬を過剰に加へる面倒を避けられる。使用した黃血鹽の容積を知り且此の溶液の滴定數を亞鉛に換算しゴム試料中の亞鉛の含有量を計算する。

$$\text{亞鉛}\% = \frac{(a-b)T}{P} \times 100$$

但 a = 使用した黃血鹽溶液の cc 數

b = 同一條件の下に空白試験として使用した黃血鹽溶液の cc 數

T = 黃血鹽溶液の滴定量

P = ゴム試料の g 數

黃血鹽溶液の調製

純粋の黃血鹽 21.12 g を蒸溜水に溶解し 1 l に薄釋標準黃血鹽溶液を作る。

黃血鹽溶液中の亞鉛の滴定

上記の如くして調製した黃血鹽溶液の滴定量は亞鉛の既知量を含む溶液で滴定する事に依り定まる。

純粋の粒狀亞鉛(無砒素の)約 1 g を濃鹽酸 10 cc に溶解し、20 cc の蒸溜水で之を稀釋し目盛フラスコに移し 200 cc にうすめる。

此の溶液 5 cc を 250 cc のビーカーに採り 20 cc の稀鹽酸 (1:2) を加へ、リトマスに對して僅かにアルカリ性を呈する迄アンモニア液を加へ、次に濃鹽酸 (37%) 0.5 cc を注ぎ水を加へて 100 cc に稀釋する。90°C に熱し 5% の硝酸ウラン溶液を指示薬として標準黃血鹽溶液で滴定する、更に同一の方法を上記のゴム中にある亞鉛の測定に就ても實施する。

同様に空白試験を實施す。即ち同量の試薬と水とを用ひ、5 cc の鹽化亞鉛の代りに 5 cc の蒸溜水を使用する。ゴム試料から得た溶液の滴定も、既知滴定濃度の鹽化亞鉛溶液の滴定も亦空白試験も總て滴定は溫度、濃度及酸度が同一の條件で行はねばならぬ。

亞鉛で表はした黃血鹽溶液の滴定度則ち 1 cc に相當する亞鉛の g 數は次の如し。

$$T = \frac{P}{40(A-B)}$$

但 P = 使用した亜鉛の g 數

A = 鹽化亜鉛溶液の爲に使用した黃血鹽溶液の cc 數

B = 空白試験に使用した黃血鹽溶液の cc 數

黃血鹽溶液の滴定量は少くとも或る極限内に於て滴定さるべき溶液内にある亜鉛の濃度に無關係である。

次表は 200 cc 中に亜鉛の 1.0224 g を含む溶液 5 cc、2.5 cc 及 1 cc 並に何も含まないものに就て實驗した測定の結果を示す。

鹽化亜鉛溶液の cc	亜鉛 g	黃血鹽溶液の cc A	黃血鹽溶液の cc (A-B)	ゴム中の亜鉛%
5.0	0.02556	5.45	5.20	1.278
2.5	0.01278	2.85	2.60	0.639
1.0	0.00511	1.30	1.05	0.255
0.5	0.00255	0.75	0.50	0.127
0.0	0.0	0.25	0.0	0.0

第 4 項は鹽化亜鉛の溶液から亜鉛の相當量を沈澱さす爲に供した黃血鹽溶液の cc 數を示す、即ち第 3 項の値から空白試験に於ける値を減じたものである、但し空白試験の此の値は第 3 項の最後の値である。

無視し得る誤差を問題外に置けば是等の値は亜鉛の含有量に比例する。而して之は黃血鹽溶液の滴定數が亜鉛の種々の量に對して夫々一定である事を證する。

此の事實は亜鉛含有量の異なるゴム製品に於て亜鉛の百分率を決定する上に特に重要である。

第 5 項はゴム配合物中に存在する亜鉛の%を（此の試験では 2 g の試料を取つたものとして）標準黃血鹽溶液の相當量の消費を基礎として示したものである。ゴム配合物中の亜鉛の%が 1.2~0.12 の限度内に於ては本滴定法に含まれる誤差の量がゴム中の亜鉛の%に無關係なる事は明かである。

最後に酸化亜鉛の既知量即ち夫々 0.5、0.25 及 0.10 % を含むゴムに就て正確に測定を行つた。亜鉛は又別に磁製坩堝で焼いてピロ磷酸亜鉛に依り沈澱を生ずる一般方法にても測定したがこの 2 方法に依り得た結果は次の表にて示す。

分析されたゴム試料の量		
新	法……… 2g	ピロ 磷酸鹽法………10g
ゴム中にある亜鉛華の實際の%	分析による亜鉛華の%	
	新 法	ピロ 磷酸鹽法
	0.5	0.490 0.459
	0.25	0.245 0.192
	0.10	0.101 0.072

斯様な低率の亜鉛華にて數値を比較して見るとピロ磷酸鹽法は異常に成績が落ちるに反し、新方法は珍らしくも正確な結果を與へる事が判る。この新法によつて得られる正確な結果は使用した亜鉛華が 98.5 % の實際の酸化亜鉛を含む事を更に考へ合せると特に注目値する。

此の正確度に加ふるにピロ磷酸鹽法の如き測定法はゴム試料を 10 g 使用したるも新方法は僅かに 2 g を要するのみである。但し既述の如く亜鉛の百分率が 0.10 % 以下の時は新法と雖も材料が許すならばゴム試料を 2 g でなく 5 g 使用する方が望ましい。大量の使用は正確度を更に増大する。

摘 要

ゴム中の亜鉛の僅量を測定する上に特に正確な方法を記載した。此の方法は濃硫酸と濃鹽酸とに依りゴム試料を溶解する事を根底とし、次に黃血鹽溶液にて沈澱せしめる事に依り亜鉛の容量測定を爲すのである。

亜鉛の僅量を使用し正確な結果を得る爲に、濃度、酸度、温度の最適條件を決定した。

正 誤 表

本誌、第 13 卷、第 8 號、譯文及資料欄中下記の如く訂正す。

	誤	正
580 頁 下より 14 行目	可 煉 性	可 塑 性
583 頁 本文下より 9 行目	工業條件	工場條件
583 頁 第 3 表下行右端	25	2.5
584 頁 最下行	メ ッ シ	30 メッシ
586 頁 第 7 表右側	アセトン抽出物	アセトン抽出物(%)
586 頁 第 7 表右側下行	(min) 1.9	(min) 1.3 1.9
587 頁 本文下より 4 行目	1 hr	1.5 hr
590 頁 第 14 表中	重質パラフレックス	重質パラフルックス
591 頁 第 15 表中	伸(%)76.5、68.5、66.0 75.0、70.0、65.5	伸(%)765、685、660 750、700、655
592 頁 上より 5 行目	クロ、ホルム可溶	クロ、ホルム可溶分
592 頁 本文下より 5 行目	而して 50 %	而して 20 %
592 頁 下より 3 行目	脱 硫 度	脱硫過度
592 頁 引用文献 (14)	289; 290(1929)	289, 290(1929)
593 頁 下より 15 行目	1~4 の位置	1-4 の位置
593 頁 下より 13 行目	1~4 の位置は勿論	1-4 の位置は勿論 1-2 及 3-4